

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 969 008 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C07F 9/32, C07F 9/48

(21) Anmeldenummer: 99110828.3

(22) Anmelddatum: 05.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI  
(30) Priorität: 29.06.1998 DE 19828863  
(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Hörold, Sebastian, Dr.  
50374 Erftstadt (DE)  
• Weferling, Norbert, Dr.  
50354 Hürth (DE)  
• Breuer, Heinz-Peter  
50354 Hürth (DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxid zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt
- b) aus dem nach a) erhaltenen Gemisch die Alkylphosphonige Säure entfernt,
- c) die Alkylphosphonige Säure verestert,
- d) den so erhaltenen Ester der Alkylphosphonigen Säure an eine Verbindung mit mindestens einer C=C-Doppelbindung addiert.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die nach die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Phosphinsäureester, u.a. als Flammenschutzmittel und als Vorprodukt für weitere Synthesen.

EP 0 969 008 A2

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Phosphinsäureester.

5 [0002] Phosphinsäureester stellen wertvolle Synthesebausteine dar und können beispielsweise für die Herstellung von Polymeren und Kunststoffen verwendet werden, um schwerentflammable Materialien zu erhalten.

[0003] So beschreibt die DE 26 52 007 A1 schwerentflammable Epoxidharze durch Einbau carboxyfunktioneller Phosphinsäuren. Die US 5,399,428 A1 beschreibt flammwidrige lineare Polyester durch Einbau von carboxyfunktionellen Phosphinsäuren.

10 [0004] Die DE 25 40 283 A1 beschreibt die Addition von Phosphinen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren in Gegenwart wäßriger Salzsäure und anschließender Oxidation.

[0005] Die DE 28 49 003 beschreibt die Herstellung phosphorhaltiger Cyanhydrinderivate durch Addition von Phosphonigsäurestern an Acroleincyanhydrinderivate.

15 [0006] Phosphinsäureester werden erhalten, wenn man Phosphonigsäuremonoester in Gegenwart peroxidischer Katalysatoren an 1-Olefine addiert. Die Ausbeuten sind aber nur gering. Die Addition von Phosphonigsäuremonoestern an aktivierte Doppelbindungen in Gegenwart von Alkoholaten als Katalysator verläuft besser. Als ungesättigte Verbindungen eignen sich  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester oder -nitrile,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone sowie Alkyl-vinylsulfone und Essigsäurevinylester (Houben-Weyl, Band 12/1, S. 258-259).

20 [0007] Die Phosphonigsäuremonoester selbst werden aus Phosphonigsäuredihalogeniden durch Umsetzung mit Alkoholen oder durch Hydrolyse und anschließende Veresterung hergestellt.

[0008] Funktionelle Phosphinsäuren werden erhalten, in dem man Phosphonigsäure-dihalogenide (Dihalogenphosphine) mit aktivierten olefinischen Verbindungen wie z.B. Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivaten umsetzt und anschließend hydrolysiert (Houben-Weyl, Band 12/1, S. 230; K.K. Khairullin, T.I. Sobchuk, A.N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 37, 710 (1967)). Als Nebenprodukte fallen bei der Hydrolyse mit organischen Säuren deren Halogenide an.

25 [0009] Darüber hinaus können auch Phosphonigsäure-dihalogenide mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt werden (Houben-Weyl, Band 12/1, S. 232). Phosphinsäureester können auch aus Phosphonigsäuredialkylestern durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion hergestellt werden. Phosphonigsäuredialkylester wiederum werden aus Phosphonigsäuredihalogeniden und Hydroxyverbindungen hergestellt.

[0010] Die vorgenannten, als Edukte für andere Synthesen einsetzbaren Phosphonigsäure-dihalogenide, z.B. 30 Methyldichlorphosphin, werden selbst bisher in einer aufwendigen Synthese aus Phosphortrihalogeniden und Alkylhalogeniden in Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt (Houben-Weyl, Band 12/1, S. 306). Die Reaktion ist stark exotherm und technisch nur schwierig zu beherrschen. Es werden zudem verschiedene Nebenprodukte gebildet, die, wie zum Teil auch die vorgenannten Ausgangsprodukte, giftig und/oder korrosiv, also höchst unerwünscht, sind.

35 [0011] Es besteht daher ein Bedarf an Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern, welches auf einfache Art und Weise durchführbar ist und bei dem einheitliche Produkte in hoher Ausbeute erhalten werden. Auch sollte ein solches Verfahren den bisher bekannten umwelttechnisch deutlich überlegen sein.

[0012] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und von elementarem gelbem Phosphor als Edukt ausgeht.

40 [0013] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxid zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt

45 b) aus dem nach a) erhaltenen Gemisch die Alkylphosphonige Säure entfernt

c) die Alkylphosphonige Säure verestert

d) den so erhaltenen Ester der Alkylphosphonigen Säure an eine Verbindung mit mindestens einer C=C-Doppelbindung addiert.

50 [0014] Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber den bisher bekannten Verfahren erhebliche Vorteile auf, da es u.a. Phosphonigsäure-dihalogenide als Edukte vermeidet und auch in der Produktverteilung eine positive Bilanz aufweist.

[0015] Bevorzugt werden als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid verwendet.

55 [0016] Bevorzugt wird die Reaktion im Schritt a) in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

[0017] Bevorzugt werden als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination

miteinander, verwendet.

[0018] Besonders bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, verwendet.

[0019] Bevorzugt wird die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt.

5 [0020] Bevorzugt handelt es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide.

[0021] Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C.

[0022] Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur 0 bis 30 °C.

[0023] Bevorzugt wird die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt.

10 [0024] Bevorzugt wird das erfundungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert und dann mit Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder M'(OH)<sub>2</sub> oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.

[0025] Bevorzugt werden der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder M'(OH)<sub>2</sub> 1:1 bis 1:5 beträgt.

[0026] Bevorzugt wird im Schritt b) die Alkylphosphonige Säure destillativ entfernt.

[0027] Bevorzugt wird im Schritt c) mittels Oxethylierung verestert.

20 [0028] Bevorzugt wird zur Oxethylierung nach Schritt c) ein Oxiran wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder längerkettige Oxirane verwendet. Alternativ kann auch Ethylenkarbonat verwendet werden. Es kann aber auch mit einem Alkohol unter Wasserabspaltung direkt verestert werden.

[0029] Die Veresterung der phosphonigen Säure zum entsprechenden Monoester kann beispielsweise durch Umsetzung mit höhersiedenden Alkoholen unter Entfernung des gebildeten Wassers durch Azeotropdestillation erreicht werden.

25 [0030] Als Alkohole sind beispielsweise Butanol, Hexanol, Octanol, Ethylhexanol, Ehtylenglycol, Diethylenglycol und/oder Glycerin geeignet.

[0031] Bevorzugt wird im Schritt d) in Anwesenheit von Katalysatoren addiert.

[0032] Bevorzugt handelt es sich dabei um basische Katalysatoren. Alternativ können auch Säuren oder Radikalstarter eingesetzt werden.

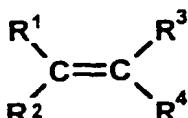
30 [0033] Bevorzugt handelt es sich bei den basischen Katalysatoren um Alkali- und/oder Erdalkalialkoholate.

[0034] Unter den in Schritt d) genannten Verbindungen mit mindestens einer C=C-Doppelbindung sind insbesondere die Olefine zu nennen.

[0035] Bevorzugt handelt es sich bei den Olefinen um lineare oder verzweigte  $\alpha$ -Olefine. Bevorzugt handelt es sich bei den  $\alpha$ -Olefinen um Ethylen, n-, i-Propylen, n-, i-Buten, n-, i-Penten, n-, i-Hexen, n-, i-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen,

35 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, n-Eicosen, und/oder 2,4,4-Tri-methylpenten-Isomerengemisch.

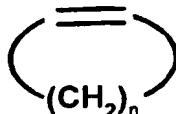
[0036] Als Olefine sind Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, für

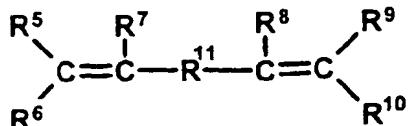
45 Phenyl, Benzyl oder alkylsubstituierte Aromaten stehen, geeignet.

[0037] Geeignet sind ebenfalls Cycloolefine der Formel



insbesondere Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten und Cyclodecen.

55 [0038] Eingesetzt werden können auch offenkettige Diene der Formel



in der R<sup>5</sup> - R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> - Alkylgruppe stehen und R<sup>11</sup> für (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n=0 bis 6 steht. Bevorzugt sind hierbei Butadien, Isopren und 1,5-Hexadien.

10 [0039] Als Cycloadiene sind 1,3 Cyclopentadien, Dicyclopentadien und 1,5-Cyclooctadien sowie Norbornadien bevorzugt.

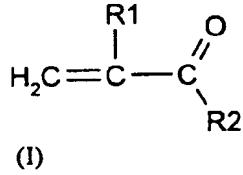
[0040] Bevorzugt werden als Olefine solche mit innenständiger Doppelbindung, cyclische oder offenkettige Diene und/oder Polyene mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

15 [0041] Bevorzugt tragen die Olefine eine funktionelle Gruppe.

[0042] Bevorzugt handelt es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um α,β-ungesättigte Carbonsäureester, -amide oder -nitrile, α,β-ungesättigte Ketone sowie Alkyl-vinyl-sulfone und Essigsäurevinylester.

[0043] Bevorzugt handelt es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um α,β-ungesättigte Carbonsäureester aliphatischer oder cycloaliphatischer Alkohole mit 1 bis 20 C-Atomen oder um Carbonsäure- ester mehrwertiger Alkohole mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen und 2 bis 20 C-Atomen.

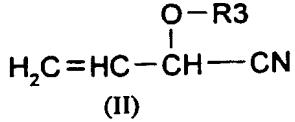
20 [0044] Bevorzugt handelt es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um Derivate der Acrylsäure nach der allgemeinen Formel (I),



30

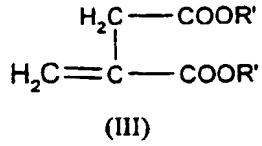
wobei R1 CH<sub>3</sub> oder H und R2 eine Estergruppe ein- oder mehrwertiger Alkohole mit 1-12 C-Atomen oder eine Aminogruppe bedeutet.

35 [0045] Bevorzugt handelt es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um Acroleincyanhydrin-Verbindungen nach Formel (II)



mit R3 = Acetyl oder Propionyl.

45 [0046] Bevorzugt handelt es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um Itaconsäuredervate der allgemeinen Formel (III) mit R' = Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen.

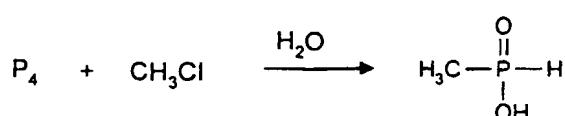


55 [0047] Bevorzugt handelt es sich bei dem Olefin mit funktioneller Gruppe um Hydroxyethylacrylat, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Hydroxyethylmethacrylat, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester oder Acroleincyanhydrinacetat.

- [0048] Bevorzugt handelt es sich bei dem Olefin mit funktioneller Gruppe um Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.
- [0049] Bevorzugt handelt es sich bei der Alkylphosphonigen Säure um Methanphosphonige Säure.
- [0050] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphinsäureester als reaktive Flammeschutzmittel für Polymere.
- [0051] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphinsäureester als reaktive Flammeschutzmittel für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyamid.
- [0052] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphinsäureester als reaktive Flammeschutzmittel für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.
- [0053] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phosphinsäureester als Vorprodukte zur chemischen Synthese von anderen, phosphorhaltigen Verbindungen.
- [0054] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

15 Beispiel 1: Umsetzung von gelbem Phosphor mit Alkylhalogenid

[0055]

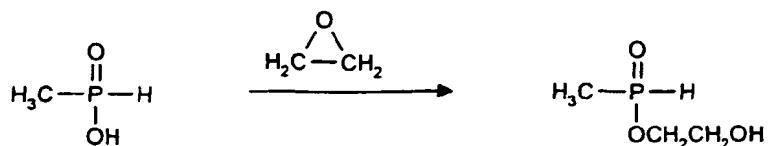


25

- [0056] In einem 5 l-Edelstahl-Druckreaktor werden 2 l Toluol, in dem vorher 25 g (0,05 mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid gelöst worden waren, vorgelegt und auf 60 °C vorgeheizt. Es werden 62 g (2 mol) geschmolzener gelber Phosphor in den Reaktor eingetragen, unter starkem Rühren auf 0 °C abgekühlt und dann 202 g (4 mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach werden innerhalb von 1 h 1000 g einer Lösung von 600 g KOH in 400 g Wasser eingetragen, dabei die Temperatur auf 0 °C gehalten und noch 1 h bei dieser Temperatur nachreagiert. Das Produktgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit 400 ml Wasser verdünnt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhält zwei Phasen. Die wässrige Phase enthält 64,2 Mol% Methanphosphonige Säure in Form ihres Kalisalzes. Nach Neutralisieren mit Salzsäure wurde die Methanphosphonige Säure im Vakuum abdestilliert.

Beispiel 2: Oxethylierung von Methanphosphonigsäure

40 [0057]



50

- [0058] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Intensivührer und Rückflußkühler mit Gasverbrennung werden 80,3 g (1 mol) Methanphosphonige Säure vorgelegt. Bei Raumtemperatur wird Ethylenoxid eingeleitet. Unter Kühlung wird eine Reaktionstemperatur von 70°C eingestellt. Nach beendeter Ethylenoxidaufnahme wird noch eine Stunde bei 80 °C nachreagieren lassen. Die Ethylenoxidaufnahme beträgt 65,7 g entsprechend 1,5 mol. Die Säurezahl des Produktes ist Meiner 1 mg KOH/g. Es wird ein farbloses, wasserklares Produkt erhalten.  $^{31}\text{P-NMR}$ : 38 ppm

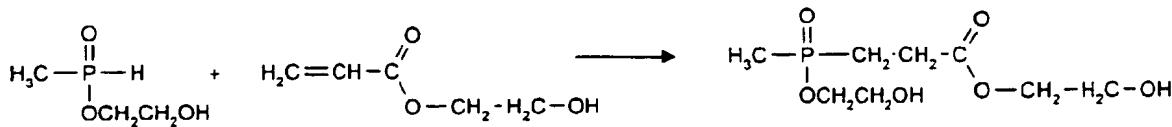
## Beispiel 3:

Addition von Methanphosphonigsäurehydroxyethylester an Acrylsäurehydroxyethylester

[0059]

5

10



- 15 [0060] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivührer und Tropftrichter werden 67 g (0,46 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 53,2 g Acrylsäurehydroxyethylester vorgelegt. Unter Rühren werden 25 ml Natriummethylat (30 %) in der Geschwindigkeit dazugetropft, daß sich eine Reaktionstemperatur von 60 °C einstellt. Anschließend wird noch 10 min bei 80 °C nachreagieren lassen. Es wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Der Phosphorgehalt beträgt 11,0 %, der Kohlenstoffgehalt 40,3 % und die Hydroxylzahl beträgt  
20 148 mg/g.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ): 64 ppm

## Beispiel 4: Addition von Methanphosphonigsäurehydroxyethylester an Acrylamid

[0061] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivührer und Tropftrichter werden 65 g (0,445 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 31,6 g Acrylamid vorgelegt. Unter Rühren werden 40 ml Natriummethylat (30 %) in einer solchen Geschwindigkeit dazugetropft, daß sich eine Reaktionstemperatur von 80 °C einstellt. Anschließend wird noch 10 min bei 80 °C nachreagieren lassen. Es wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ): 55 ppm

30 Beispiel 5: Addition von Methanphosphonigsäurehydroxyethylester an Acrylnitril

[0062] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivührer und Tropftrichter werden 81,6 g (0,559 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 37,4 g Acrylnitril vorgelegt. Unter Rühren werden 40 ml Natriummethylat (30 %) in einer solchen Geschwindigkeit dazugetropft, daß sich eine Reaktionstemperatur von 70 °C einstellt.

35 Anschließend wird noch 10 min bei 80 °C nachreagieren lassen. Es wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ): 53-54 ppm

## Beispiel 6:

40 Addition von Methanphosphonigsäurehydroxyethylester an Acrylsäuremethylester

[0064] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivührer und Tropftrichter werden 73 g (0,445 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 43 g Acrylsäuremethylester vorgelegt. Unter Rühren werden 40 ml Natriummethylat (30 %) in einer solchen Geschwindigkeit dazugetropft, daß sich eine Reaktionstemperatur von 80 °C einstellt.

45 Es wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ): 58 ppm

## Beispiel 7:

50 Addition von Methanphosphonigsäurehydroxyethylester an Itaconsäuredimethylester

[0065] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivührer und Tropftrichter werden 43,8 g (0,3 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 47,4 g Itaconsäuredimethylester (0,3 mol) vorgelegt. Unter Rühren werden 3 ml Natriummethylat (30 %) in einer solchen Geschwindigkeit dazugetropft, daß sich eine Reaktionstemperatur von max. 90 °C einstellt. Anschließend wird noch 1 h bei 50-70 °C nachreagieren lassen. Es wird eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CHCl}_3$ ): 55-56 ppm

## Beispiel 8: Umsetzung von Methanphosphonigsäure mit n-Butanol

- 5 [0066] In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Wasserabscheider und Intensivrührer werden 43,8 g (0,3 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 37,1 g n-Butanol (0,5 mol) vorgelegt. Bei einer Reaktionstemperatur von 90-110 °C wird das gebildete Wasser durch Azeotropdestillation entfernt. Das Produkt wird anschließend durch Destillation bei 1 mbar gereinigt.

## Beispiel 9: Umsetzung von Methanphosphonigsäure mit iso-Butanol

- 10 [0067] In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Wasserabescheider und Intensivrührer werden 43,8 g (0,3 mol) Methanphosphonigsäurehydroxyethylester und 37,1 g iso-Butanol (0,5 mol) vorgelegt. Bei einer Reaktionstemperatur von 80-110 °C wird das gebildete Wasser durch Azeotropdestillation entfernt. Das Produkt wird anschließend durch Destillation bei 1 mbar gereinigt.

## 15 Beispiel 10: Addition von Methanphosphonigsäureisobutylester an Acroleincyanhydrinacetat

- 20 [0068] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivrührer und Tropftrichter werden 110g Methanphosphonigsäureisobutylester vorgelegt. Unter Rühren werden bei 130 °C während einer Stunde 50 g Acroleincyanhydrinacetat und 4 g t-Butylperoatoat dazugetropft. Dann wird noch 15 min bei 120 °C nachreagieren lassen und anschließend das Produkt im Hochvakuum bei 170 °C und 0,4 mbar abdestilliert. Man erhält 94 g 3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 89,5 % der Theorie.

## Beispiel 11:

## Addition von Methanphosphonigsäureisobutylester an Acroleincyanhydrinpropionat

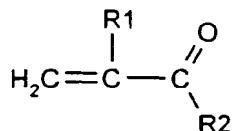
- 25 [0069] In einem 500 ml-Fünfhalskolben mit Thermometer, Rückflußkühler, Intensivrührer und Tropftrichter werden 110 g Methanphosphonigsäureisobutylester vorgelegt. Unter Rühren werden bei 130 °C während einer Stunde 50 g Acroleincyanhydrinpropionat und 4 g t-Butylperoatoat dazugetropft. Dann wird noch 15 min bei 120 °C nachreagieren lassen und anschließend das Produkt im Hochvakuum bei 180 °C und 0,4 mbar abdestilliert. Man erhält 94 g 3-Acetoxy-3-cyano-propyl)-methyl-phosphinsäureisobutylester, entsprechend einer Ausbeute von 84,5 % der Theorie.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxid zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt
  - b) aus dem nach a) erhaltenen Gemisch die Alkylphosphonige Säure entfernt
  - c) die Alkylphosphonige Säure verestert
  - d) den so erhaltenen Ester der Alkylphosphonigen Säure an eine Verbindung mit mindesetns einer C=C-Doppelbindung addiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem organischen Lösungsmittel umsetzt.
- 50 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, verwendet werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, verwendet wird.
- 55 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide handelt.
- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 0 bis 30 °C beträgt.
- 10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert und dann mit einem Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder M'(OH)<sub>2</sub> oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.
- 20 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder M'(OH)<sub>2</sub> 1:1 bis 1:5 beträgt.
- 25 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt b) die Alkylphosphonige Säure destillativ entfernt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schritt c) mittels Oxethylierung verestert.
- 30 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man im Schritt c) direkt durch Umsetzung mit Alkoholen unter Wasserabspaltung verestert.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß im Schritt d) in Anwesenheit von Katalysatoren addiert.
- 35 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um basische Katalysatoren handelt.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den basischen Katalystoren um Alkali- und/oder Erdalkalialkoholate handelt.
- 40 19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen mit mindestens einer C=C-Doppelbindung um Olefine handelt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Olefine mit funktionellen Gruppen handelt.
- 45 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Oleinen mit funktionellen Gruppen um  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester, -chloride, -amide oder -nitrile,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone sowie Alkyl-vinyl-sulfone und Carbonsäurevinylester handelt.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Oleinen mit funktionellen Gruppen um  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester aliphatischer oder cycloaliphatischer Alkohole mit 1 bis 20 C-Atomen handelt oder um Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen und 2 bis 20 C-Atomen handelt.
- 50 23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Oleinen mit funktionellen Gruppen um Derivate der Acrylsäure nach der allgemeinen Formel (I).

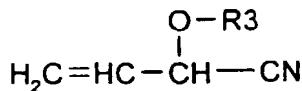
5



wobei R1 CH<sub>3</sub> oder H und R2 eine Estergruppe ein- oder mehrwertiger Alkohole mit 1-12 C-Atomen oder eine 10 Aminogruppe bedeutet, handelt.

24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um Acroleincyanhydrin-Verbindungen nach Formel (II)

15

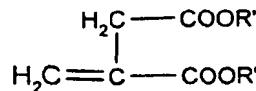


20

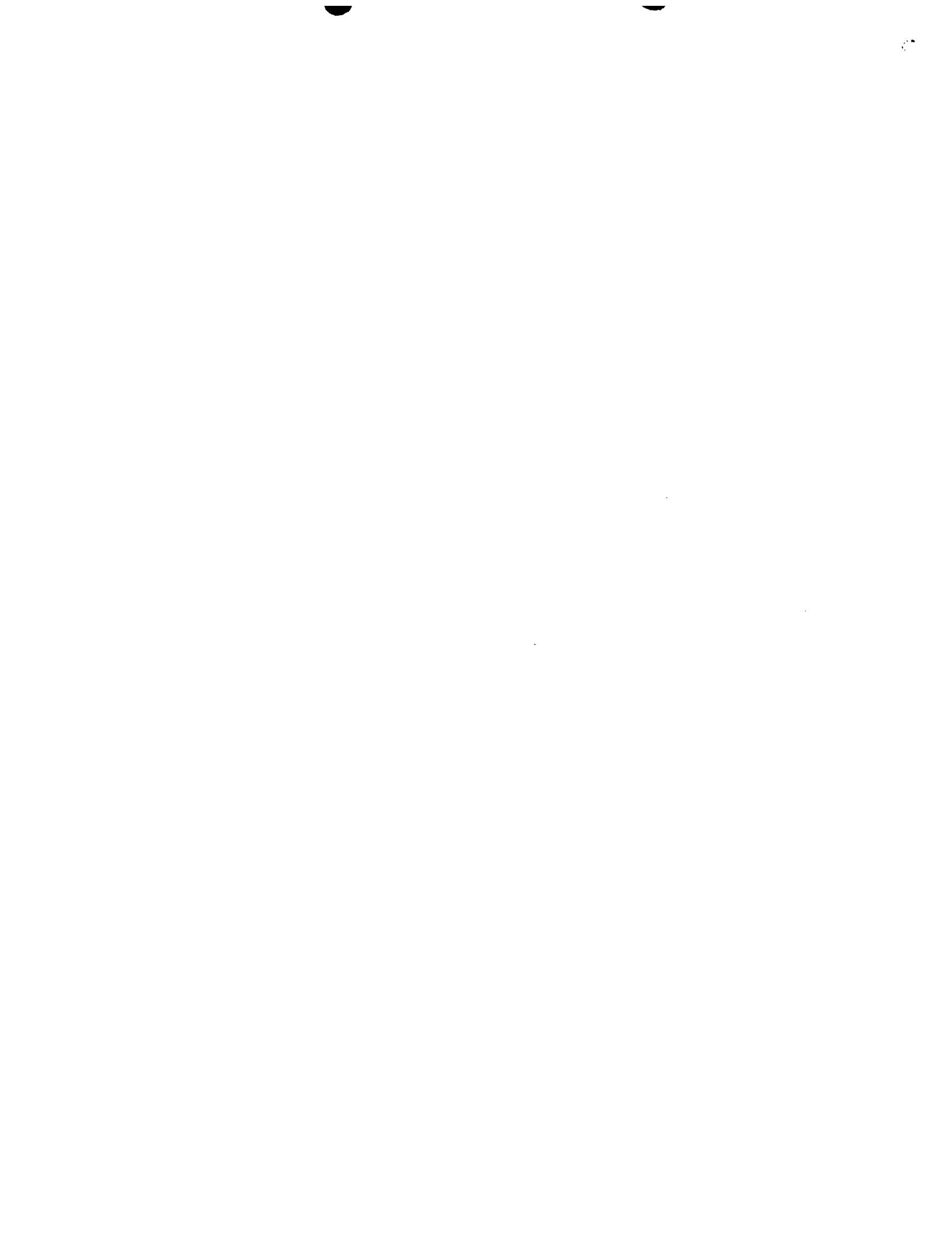
mit R3 = Acetyl oder Propionyl, handelt

25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Olefinen mit funktionellen Gruppen um Itaconsäurederivate der allgemeinen Formel (III) mit R' = Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, handelt.

30



- 35 26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Olefin um Hydroxyethylacrylat, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Hydroxyethylmethacrylat, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester oder Acroleincyanhydronacetat handelt.
- 40 27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Alkylphosphonigen Säure um Methanphosphonige Säure handelt.
28. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 27 hergestellten Phosphinsäureester als reaktive Flammschutzmittel für Polymere.
- 45 29. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 27 hergestellten Phosphinsäureester als reaktive Flammschutzmittel für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenphthalat oder Polyamid.
- 50 30. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 27 hergestellten Phosphinsäureester als reaktive Flammschutzmittel für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.
31. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 27 hergestellten Phosphinsäureester als Vorprodukt zur chemischen Synthese von phosphorhaltigen Verbindungen.



(19)



Europäisch s Pat ntamt

Europ an Pat nt Offic

Office européen des brevets

(11)



EP 0 969 008 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
18.10.2000 Patentblatt 2000/42

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C07F 9/32, C07F 9/48

(43) Veröffentlichungstag A2:  
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(21) Anmeldenummer: 99110828.3

(22) Anmeldetag: 05.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.06.1998 DE 19828863

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Hörold, Sebastian, Dr.  
50374 Erftstadt (DE)  
• Weferling, Norbert, Dr.  
50354 Hürth (DE)  
• Breuer, Heinz-Peter  
50354 Hürth (DE)

### (54) Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphinsäureestern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxid zu einem Gemisch, welches als Hauptbestandteile die Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Alkylphosphonigen, Phosphorigen und Hypophosphorigen Säure enthält, umsetzt
- b) aus dem nach a) erhaltenen Gemisch die Alkylphosphonige Säure entfernt,
- c) die Alkylphosphonige Säure verestert,
- d) den so erhaltenen Ester der Alkylphosphonigen Säure an eine Verbindung mit mindestens einer C=C-Doppelbindung addiert.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die nach die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Phosphinsäureester, u.a. als Flammeschutzmittel und als Vorprodukt für weitere Synthesen.

EP 0 969 008 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 11 0828

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	US 2 957 931 A (LYLE A. HAMILTON) 25. Oktober 1960 (1960-10-25) * Beispiel 11 *	1-31	C07F9/32 C07F9/48
D, Y	EP 0 011 245 A (HOECHST AG ) 28. Mai 1980 (1980-05-28) * Beispiel 3 *	1-31	
Y	E.E. NIFANT'EV: "Acid catalysis in the hydrophosphorylation of olefins" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., Bd. 50, Nr. 8/1, - August 1980 (1980-08) Seiten 1416-1423, XP002093427 NEW YORK US * das ganze Dokument *	1-31	
Y	E.E. NIFANT'EV: "Hydrophosphorylation of cyclopentenes" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY USSR., Bd. 61, Nr. 1/1, - Januar 1991 (1991-01) Seiten 83-92, XP002093428 NEW YORK US * das ganze Dokument *	1-31	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">C07F</div>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29. August 2000	Beslier, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 0828

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2957931	A	25-10-1960	KEINE		
EP 11245	A	28-05-1980	DE 2849003 A	21-08-1980	
			AT 4644 T	15-09-1983	
			CA 1161861 A	07-02-1984	
			DD 146955 A	11-03-1981	
			DE 2966163 D	20-10-1983	
			DE 3047024 A	22-07-1982	
			IL 58671 A	30-06-1985	
			JP 1495733 C	16-05-1989	
			JP 55066598 A	20-05-1980	
			JP 63045395 B	09-09-1988	
			SU 952108 A	15-08-1982	
			US 4521348 A	04-06-1985	
			ZA 7906044 A	29-10-1980	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

